

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-198926  
(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl.

C08F299/02  
C07F 7/12  
C08F 30/08  
C08G 77/00  
C08K 5/54  
C08L 83/07  
C08L 83/08

(21)Application number : 07-027297  
(22)Date of filing : 23.01.1995

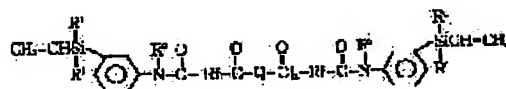
(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD  
(72)Inventor : SATO SHINICHI  
KOIKE NORIYUKI  
MATSUDA TAKASHI  
YAMAMOTO YASUSHI

## (54) FLUORINE-CONTAINING AMIDO COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorine-containing amido compound expressed by a specific formula, having high F content, capable of providing an elastomer or a resin having low surface energy and useful as a raw material, etc., for rubber materials having heat resistance, solvent resistance and chemical resistance.

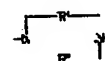
CONSTITUTION: This compound is expressed by formula I [R1 is an (un)saturated monovalent hydrocarbon; R2 is H or an (un)substituted monovalent hydrocarbon; Q is formula II [R3 is an (un)substituted divalent hydrocarbon which may be bound through O, N or S] or formula III [R4 and R5 are each an (un)substituted divalent hydrocarbon]; Rf is a divalent perfluoroalkylene or perfluoropolyether; (a) is  $\geq 0$ ]. Furthermore, the compound is obtained by reacting a compound having acid fluoride groups at both terminals such as FCO-Rf-COF with a primary or secondary amine compound of formula IV in the presence of an acid-receiving agent such as trimethylamine.



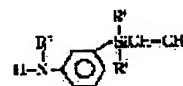
I



II



III



IV

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	2943644
[Date of registration]	25.06.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-198926

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/02	M R R			
C 0 7 F 7/12		W		
C 0 8 F 30/08	M N U			
C 0 8 G 77/00	N U A			
C 0 8 K 5/54	K C D			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-27297	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)1月23日	(72) 発明者	佐藤 伸一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	小池 則之 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司
		最終頁に続く	

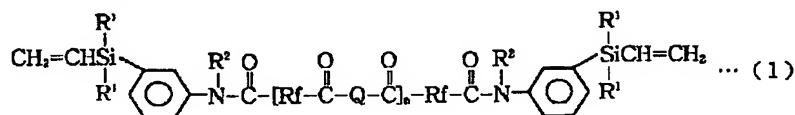
(54) 【発明の名称】 含フッ素アミド化合物

(57) 【要約】

\*化合物。

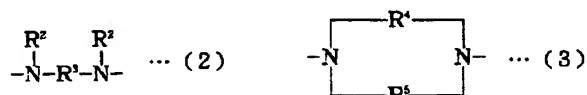
【構成】 下記一般式(1)で示される含フッ素アミド\*

【化1】



【但し、式中 R<sup>1</sup> は置換又は非置換の一価炭化水素基、R<sup>2</sup> は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、Q は下記一般式(2)又は下記一般式(3)で示される基、R<sup>3</sup> は結合途中に酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の二価炭化水素基、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は置換又は非置換の二価炭化水素基を示し、R f は二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、a は0以上の整数である。】

【化2】



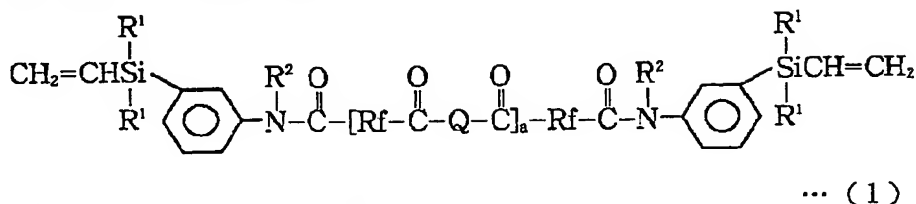
【効果】 本発明の含フッ素アミド化合物は、フッ素含有率が高く、表面エネルギーが低いエラストマーあるいは樹脂となり得るもので、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性のゴム材料用素材、離型剤用素材などとして有効である。

【特許請求の範囲】

\* ミド化合物。

【請求項1】 下記一般式(1)で示される含フッ素アミド化合物\*

【化1】

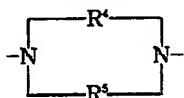
【但し、式中R<sup>1</sup>は置換又は非置換の一価炭化水素基、※基R<sup>2</sup>は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、10 【化2】

Qは下記一般式(2)又は下記一般式(3)で示される※

【但し、式中R<sup>3</sup>は結合途中に酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換★

★又は非置換の二価炭化水素基を示す。)

【化3】

【但し、式中R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)、Rfは二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、aは0以上の整数である。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を有するゴム材料用素材及び離型剤用素材等の原料として有効に利用することができる新規な含フッ素アミド化合物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、含フッ素有機化合物は、各種分野で使用されており、例えば含フッ素有機化合物のポリマーを架橋剤を用いて架橋することにより含フッ素エラストマーや樹脂硬化物を得、これをゴム材料や塗料及び離型剤として利用している。

【0003】しかし、従来の含フッ素エラストマーや樹脂では、その耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性等が十分でない場合があり、より耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性に優れたエラストマーや樹脂が望まれる。

【0004】また、塗料、離型剤等として使用される含

フッ素エラストマーや樹脂は、更に離型性、撥水性に優れたものがより望ましい。

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性に優れ、また、離型性に優れた含フッ素エラストマーや樹脂を与える新規な含フッ素アミド化合物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、例えば下記一般式(4)で示される両末端に酸フロライド基を有する化合物と下記一般式(5)で示される二級アミン化合物とを反応させることにより、あるいはまず式(4)の化合物と、下記一般式(6)で示される化合物とを反応させた後、式(5)の化合物を反応させることにより、下記一般式(1)で示される新規な含フッ素アミド化合物が得られること、更に、この含フッ素アミド化合物が、フッ素含有率が高く、表面エネルギーが低いエラストマーとなり得ることを知見し、本発明をなすに至った。

30

40

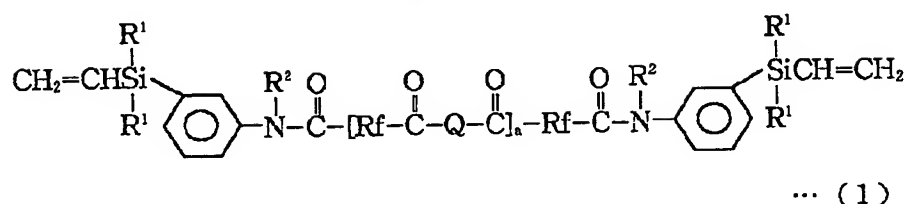
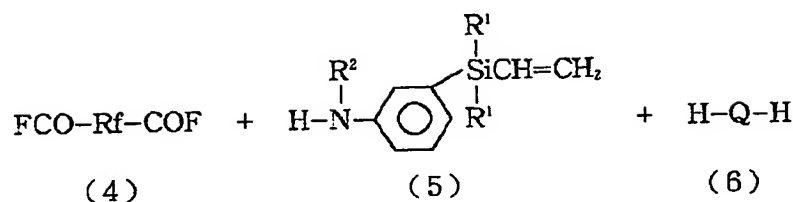
【0007】

【化4】

(3)

3

4



[但し、式中  $\text{R}^1$  は置換又は非置換の一価炭化水素基、 $\text{R}^2$  は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、 $\text{Q}$  は下記一般式 (2) 又は下記一般式 (3) で示される基



(但し、式中  $\text{R}^3$  は結合途中に酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の 1 種又は 2 種以上を介在させてもよい置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)



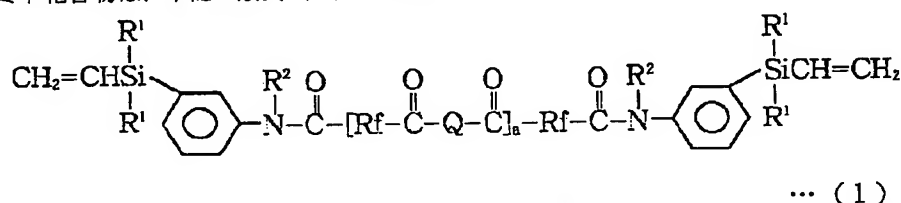
(但し、式中  $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)、

$\text{Rf}$  は二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、 $a$  は 0 以上の整数である。]

【0008】従って、本発明は、上記式 (1) で示される含フッ素アミド化合物を提供する。 \*れるものである。

【0010】

【0009】以下、本発明につき更に詳述すると、本発 40 【化5】  
明の含フッ素アミド化合物は、下記一般式 (1) で示さ\*



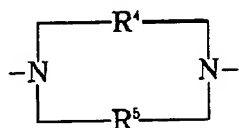
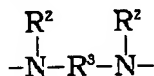
【0011】ここで、上記式 (1) 中の  $\text{R}^1$  は、炭素数 1~10、特に 1~8 の、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く、置換又は非置換の一価炭化水素基であり、 $\text{R}^2$

は水素原子又は  $\text{R}^1$  と同様の一価炭化水素基である。 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  の一価炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イ

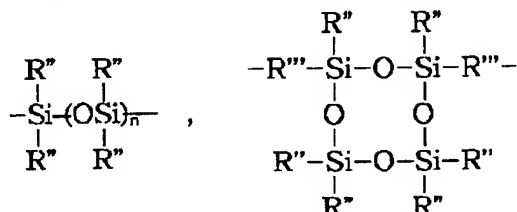
50

5

ソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチル\*



【0014】上記式(2)中の $\text{R}^2$ は前記と同様であり、 $\text{R}^3$ としては、置換又は非置換の二価炭化水素基であれば特に限定されないが、炭素数1~20、特に2~10の二価炭化水素基が好適であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の※



(但し、 $\text{R}''$ は前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ として例示したものと同様の炭素数1~8のアルキル基又はアリール基、 $\text{R}'''$ は前記 $\text{R}^3$ として例示したものと同様の炭素数1~6のアルキレン基又はアリーレン基であり、 $n=0\sim10$ 、特に0~5の整数である。)

6

\*ベンジル基等のアラルキル基、あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフルオロプロピル基などが挙げられる。

【0012】また、上記式(1)においてQは下記一般式(2)又は一般式(3)で示される基である。

【0013】

【化6】

... (2)

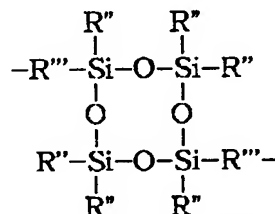
... (3)

※組み合わせなどが例示される。

【0015】また、 $\text{R}^3$ は結合の途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子の1種又は2種以上を介在させても良い。この場合、酸素原子は $-\text{O}-$ 、窒素原子は $-\text{NR}'$ 、 $-\text{R}'$ は水素原子又は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基又はアリール基である)として介在することができ、またケイ素原子は例えば下記の基のように直鎖状又は環状のオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在することができる。

【0016】

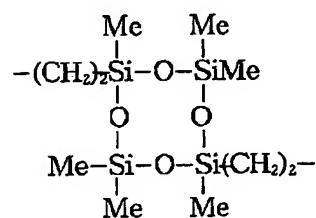
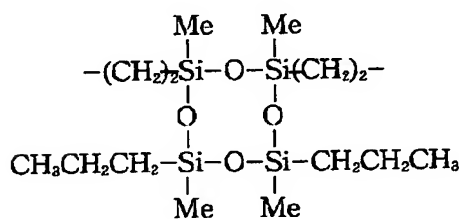
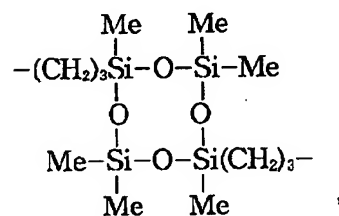
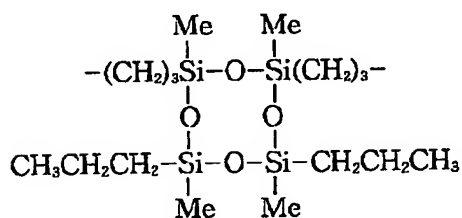
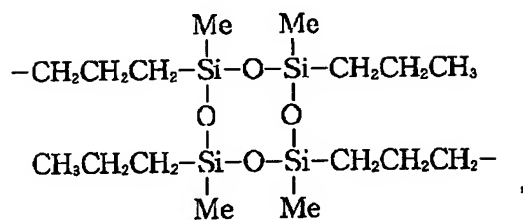
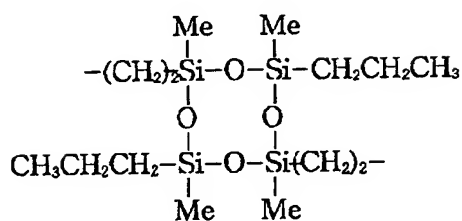
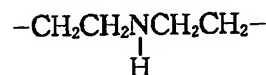
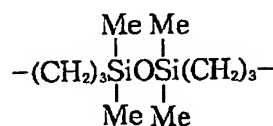
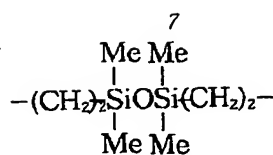
【化7】



このような基としては、下記の基を例示することができる。

【0017】

【化8】



(Meはメチル基を示す。)

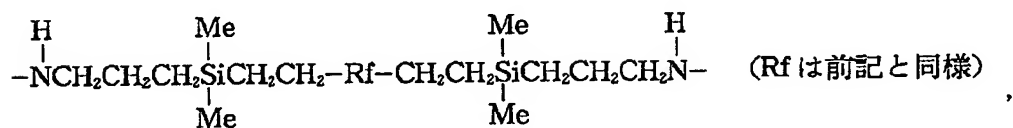
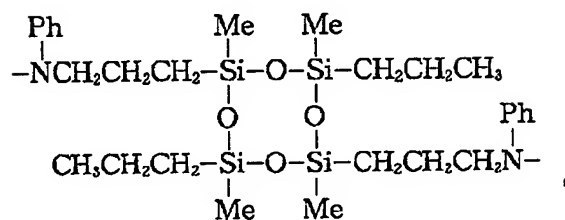
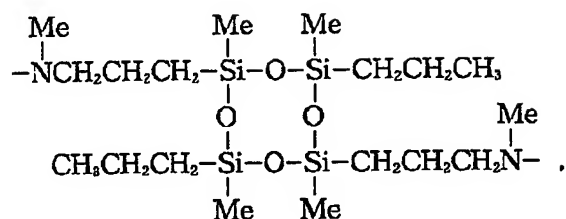
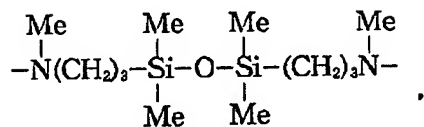
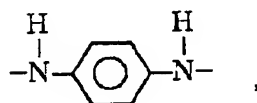
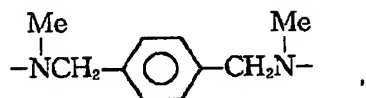
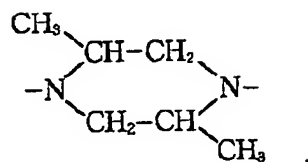
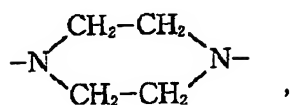
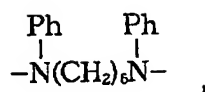
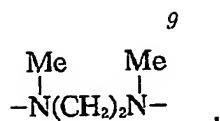
【0018】更に、上記式(3)中の $R^4$ 及び $R^5$ は、炭素数1~10、特に2~6の置換又は非置換の二価炭化水素基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一

部をハロゲン原子等で置換した基などが例示される。

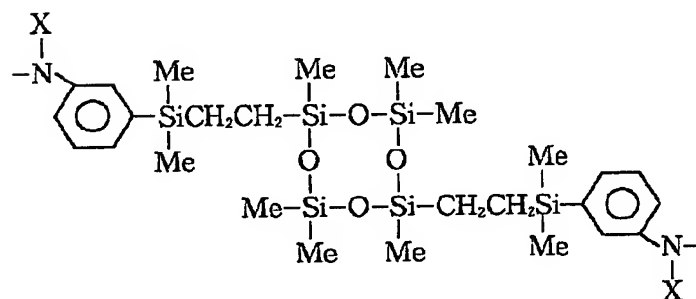
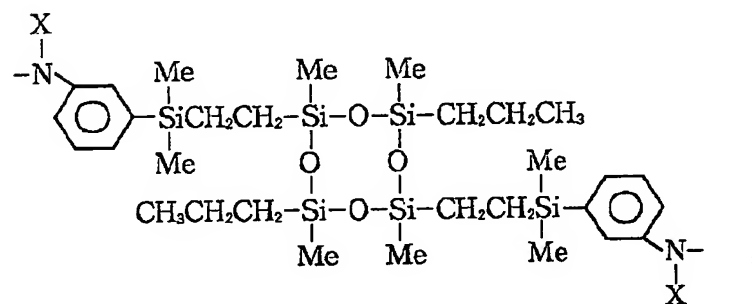
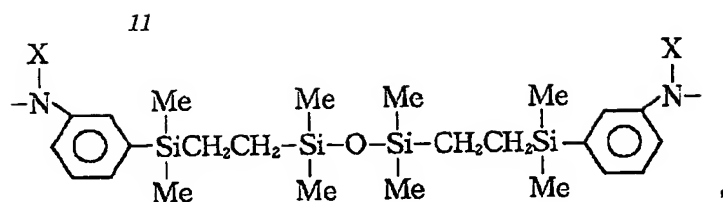
【0019】上記式(2)又は式(3)により示される式(1)中のQとして具体的には下記の基が例示される。なお、以下の化学式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

【0020】

【化9】







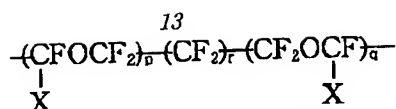
(Xは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0022】また、式(1)においてR<sub>f</sub>は二価パーフルオロアルキレン基又は二価パーフルオロポリエーテル基であり、特に二価パーフルオロアルキレン基としては  
 $-C_mF_{2m}-$   
 (但し、 $m=1\sim 10$ 、好ましくは $2\sim 6$ である。)で

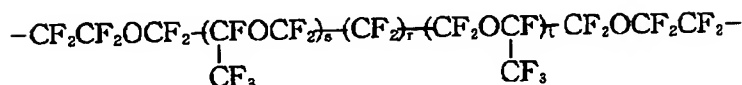
示されるものが好ましく、二価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。

【0023】

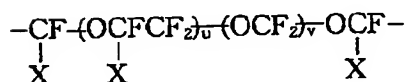
【化11】



(XはF又はCF<sub>3</sub>基、p,q,rはそれぞれp ≥ 1、q ≥ 1、2 ≤ p + q ≤ 200、特に 2 ≤ p + q ≤ 110、0 ≤ r ≤ 6の整数)



(r,s,tはそれぞれ0 ≤ r ≤ 6、s ≥ 0、t ≥ 0、0 ≤ s + t ≤ 200、特に 2 ≤ s + t ≤ 110の整数)



(XはF又はCF<sub>3</sub>基、u,vはそれぞれ1 ≤ u ≤ 20、1 ≤ v ≤ 20の整数)

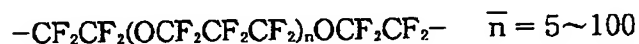
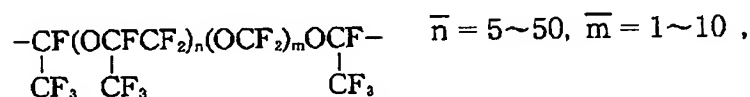
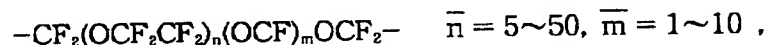
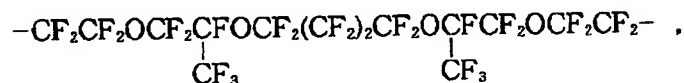
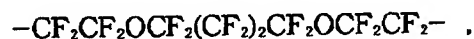
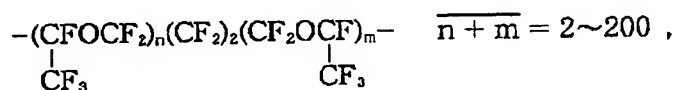
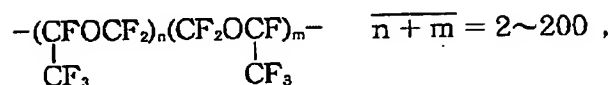


(wは1 ≤ w ≤ 100の整数)

R fとして具体的には、下記のものが例示される。

\*【化12】

【0024】



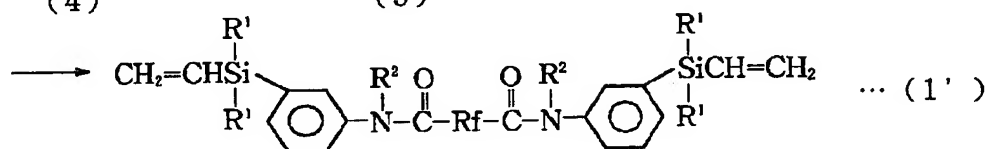
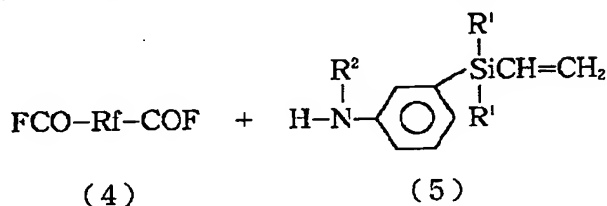
【0025】なお、上記式(1)においてaは0以上の整数であり、従って、式(1)の含フッ素アミド化合物は1分子中に二価パーフルオロアルキレン基又は二価パーフルオロポリエーテル基を1個以上含むものである

が、aは好ましくは0 ~ 10、特に1 ~ 6の整数である。

【0026】本発明において、上記式(1)の含フッ素アミド化合物は、粘度(25℃、以下同様)が数十c s

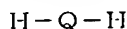
の低粘度ポリマーから固形の生ゴム状のポリマーまでを包含するが、取り扱いやすさの点からは、例えば熱加硫ゴム用としては生ゴム状のポリマーが、また、液状ゴム用には粘度が100~100000cs程度のポリマーが好適に使用される。低粘度すぎると得られる硬化物がエラストマーとしての伸びが小さくなり、バランスのとれた物性が得られない場合が生じる。

【0027】上記式(1)の含フッ素アミド化合物は、下記の方法により得ることができる。即ち、上記式\*



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sub>f</sub>は上記と同様の意味を示す。)

【0029】更に、上記式(1)においてaが1以上の整数となる含フッ素アミド化合物は、例えば上記式※

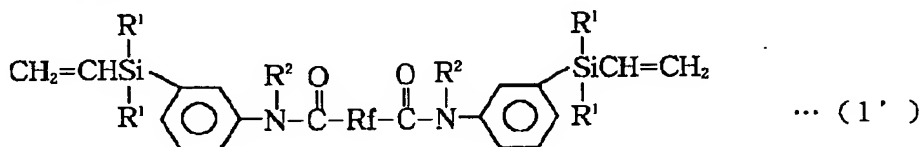


(Qは上記と同様の意味を示す。)で示されるジアミン化合物とを受酸剤の存在下で反応させ、更に上記式(5)で示される一級あるいは二級アミン化合物を反応させることにより合成することができる。

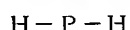
【0030】この場合、式(4)の両末端に酸フロライド基を有する化合物と式(5)の一級あるいは二級アミン化合物との仕込量の比率は、特に限定されるものではないが、モル換算で式(4)の化合物の仕込量(a)と式(5)の化合物の仕込量(b)との比率(a)/(b)を0.1~1.2mol/mol、特に0.2~0.5mol/molとすると好適である。

【0031】また、上記式(4)の化合物の仕込量(a)と式(6)の化合物の仕込量(c)とは、モル換算で(a)を(c)より少なくしない限り、特に限定されるものではない。式(1)中の繰り返し単位aは、

(a)/(c)を調整することにより目的に応じた適宜な値にすることができ、(a)/(c)を大きくすれば比較的分子量の小さなポリマーを合成することができ、★



(但し、式中R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sub>f</sub>は前記と同様の意味を示す。)



但し、式中Pはシロキサン結合を有する二価の有機基であり、具体的には下記の基が例示される。

\* (1)においてaが0である含フッ素アミド化合物は、例えば下記一般式(4)で示される両末端に酸フロライド基を有する化合物と下記一般式(5)で示される一級あるいは二級アミン化合物とをトリメチルアミン等の受酸剤の存在下で反応させることにより合成することができる。

【0028】

【化13】

※ (4)に示される両末端に酸フロライド基を有する化合物と下記一般式(6)



★ (a)/(c)の値を1に近づければ分子量の大きなポリマーを合成することができる。

【0032】上記反応の条件は、特に制限されないが、20~100℃で1~8時間、好ましくは20~50℃で2~4時間反応させることが好ましい。

【0033】なお、式(1)の含フッ素アミド化合物において、Qがケイ素原子を介在するものである含フッ素アミド化合物は、例えばビニル基、アリル基等の脂肪族不飽和基を有する一級あるいは二級アミン化合物として上記式(5)のアミン化合物を使用して上記反応により例えば下記一般式(1')で示される両末端にビニル基を有する化合物を合成し、これと例えば下記一般式(7)で示される、分子中にヒドロシリル基を2個有するオルガノシロキサン化合物とを付加反応触媒の存在下で反応させることにより合成することができる。

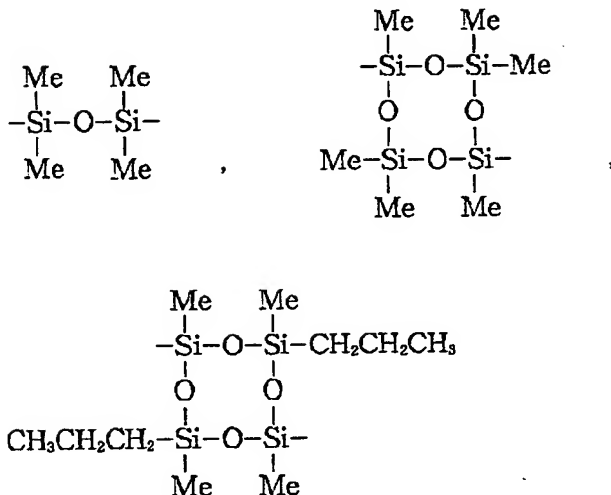
【0034】

【化14】



【0035】

\* \* 【化15】



【0036】この反応で上記式(1')で示される両末端にビニル基を有する化合物と式(7)の化合物との仕込量との比率は、モル換算で式(1')の化合物の仕込量(d)を式(7)の化合物の仕込量(e)より多くし

20

なくてはならないが、その比率(d)/(e)は最大で2である。即ち、 $1 < (d)/(e) \leq 2$ である。

【0037】なお、(d)/(e)を大きくすれば比較的分子量の小さなポリマーを合成することができ、(d)/(e)の値を1に近づければ分子量の大きなポリマーを合成することができる。

【0038】この場合、上記触媒としては周期表第V I I族元素又はその化合物、例えば塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸(米国特許第3220972号参照)、塩化白金酸とオレフィンとの錯体(米国特許第3159601号、同第3159662号、同第3775452号参照)、白金黒又はパラジウム等をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの、ロジウム-オレフィン錯体、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(ウィルキンソン触媒)等を使用し得、その添加量は触媒量とすることができる。上記の錯体はアルコール系、ケトン系、エーテル系、炭化水素系の溶剤に溶解して使用することが好ましい。

30

【0039】また、上記反応の条件は、50~150℃、好ましくは80~120℃で2~4時間反応させることが好ましい。

40

【0040】本発明の含フッ素アミド化合物は、フッ素含有率が高く、表面エネルギーが低いエラストマーとなり得るために、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性のゴム材料用素材及び離型剤用素材等の原料として種々の用途に利

用することができる。例えば、本発明の両末端にビニル基を有する含フッ素アミド化合物のポリマーと一分子中に3つ以上のヒドロシリル基を有する化合物とを付加反応触媒の存在下にて反応させればエラストマーを得ることができる。このエラストマーはフッ素含有率が高いため耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性に優れ、また、低表面エネルギーを有するため離型性、撥水性に優れており、シーラント、成形部品、押出部品、被覆材料、離型剤等として有効に使用することができる。

【0041】

【発明の効果】本発明の含フッ素アミド化合物は、フッ素含有率が高く、表面エネルギーが低いエラストマーあるいは樹脂となり得るもので、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性のゴム材料用素材、離型剤用素材などとして有効である。

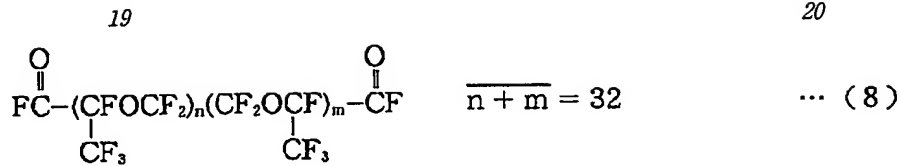
【0042】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下においてMeはメチル基を示す。

【0043】【実施例1】下記式(8)で示される両末端に酸フロライド基を有する化合物1000gを攪拌棒、温度計、ジムロート、滴下ロートを付した1リットルの四つ口フラスコ内に仕込み、攪拌しながら滴下ロートより下記式(9)で示されるビニルシリルアニリン72.0gとトリエチルアミン44.8gとの混合物を20℃にて滴下した。

【0044】

【化16】



【0045】滴下後に、60℃にて反応を2時間行い、反応混合物を加圧濾過して得られた濾液を120℃/3 mmHgで減圧ストリップしたところ、淡黄色透明な液状化合物989.5gが得られた。得られた化合物は、粘度9500cs(25℃)、比重1.829(25℃)、屈折率1.3258(25℃)であった。この化合物をIR測定した結果を図1に示す。図1より、以下に示す吸収が認められた。

【0046】

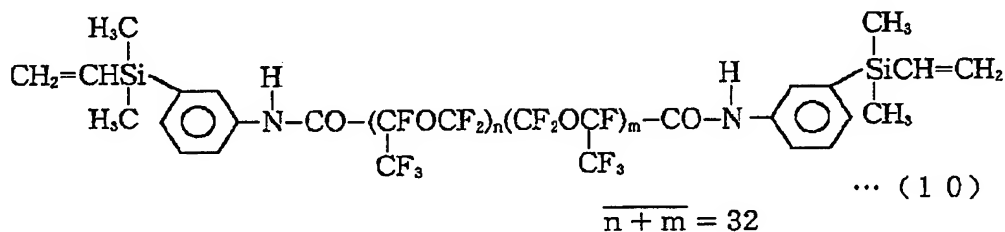
【化17】

10\* 1100~1320 cm<sup>-1</sup> ν<sub>C-F</sub>  
1715 cm<sup>-1</sup> ν<sub>C=O</sub>

【0047】また、この化合物のビニル基量を定量したところ、0.035モル/100gであり、得られた化合物は、下記構造式(10)で示される含フッ素アミド化合物のポリマーであることが確認された。

【0048】

【化18】

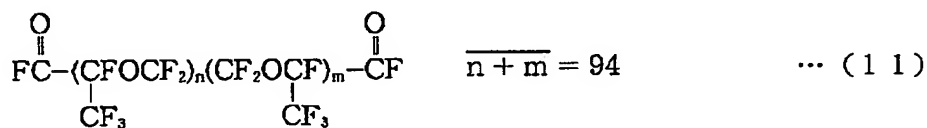


【0049】【実施例2】下記式(11)で示される両末端に酸フロライド基を有する化合物500gを攪拌棒、温度計、ジムロート、滴下ロートを付した500mlの四つ口フラスコ内に仕込み、攪拌しながら滴下ロー

※2. 4gとトリエチルアミン7.7gとの混合物を20℃にて滴下した。

【0050】

【化19】



【0051】滴下後に、60℃にて反応を2時間行い、反応混合物を加圧濾過して得られた濾液を120℃/3 mmHgで減圧ストリップしたところ、淡黄色透明な液状化合物469.4gが得られた。得られた化合物は、粘度21000cs(25℃)、比重1.884(25℃)、屈折率1.3136(25℃)であった。この化合物をIR測定した結果を図2に示す。図2より、以下に示す吸収が認められた。

【0052】

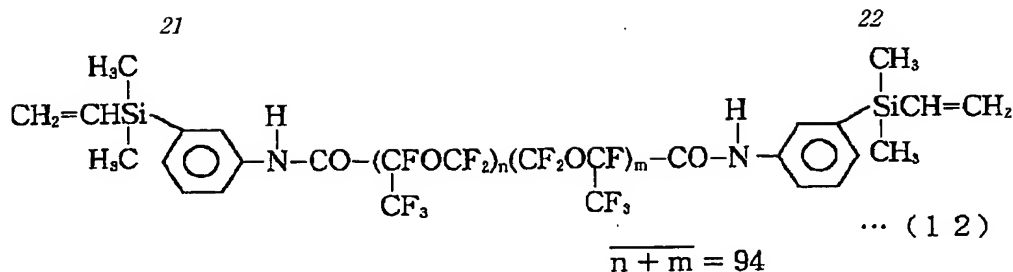
【化20】

1100~1320 cm<sup>-1</sup> ν<sub>C-F</sub>  
1710 cm<sup>-1</sup> ν<sub>C=O</sub>

【0053】また、この化合物のビニル基量を定量したところ、0.013モル/100gであり、得られた化合物は、下記構造式(12)で示される含フッ素アミド化合物のポリマーであることが確認された。

【0054】

【化21】



【0055】【実施例3】前記式(8)で示される両末端に酸フロライド基を有する化合物76.9gを攪拌棒、温度計、ジムロート、滴下ロートを付した200mlの四つ口フラスコ内に仕込み、攪拌しながら滴下ロートより2,5-ジメチルピペラジン1.14gとトリエチルアミン2.9gとの混合物を20℃にて滴下した。滴下後に、60℃にて反応を2時間行い、その後、前記式(9)で示されるビニルシリルアニリン0.36gを添加し、更に、60℃にて反応を2時間行い、実施例1と同様に後処理を行ったところ、淡黄色透明な液状化合物72.9gが得られた。

【0056】得られた化合物は、粘度43200cs(25℃)であった。この化合物をIR測定した結果を\*20

\*図3に示す。図3より、以下に示す吸収が認められた。

【0057】

【化22】

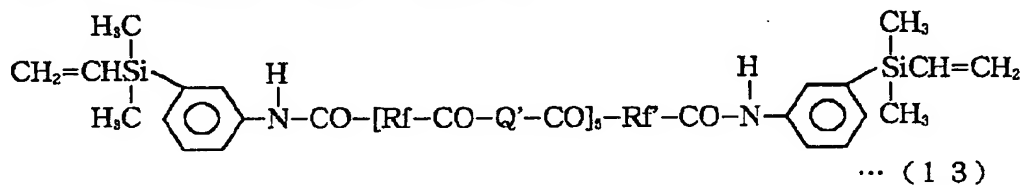
$$1100 \sim 1320 \text{ cm}^{-1} \qquad \nu_{\text{C-F}}$$

$$1705 \text{ cm}^{-1} \qquad \nu_{\text{C=O}}$$

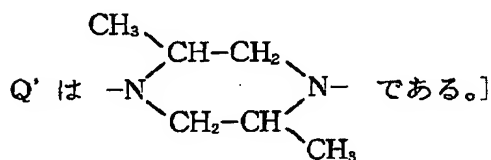
【0058】また、この化合物のビニル基量を定量したところ、0.005mol/100gであり、得られた化合物は、下記構造式(13)で示される含フッ素アミド化合物のポリマーであることが確認された。

【0059】

【化23】



[但し、式中Rf'は  $-(\text{CFOCF}_2)_n (\text{CF}_2\text{OCF})_m-$ 、 $\overline{n+m} = 32$  であり、

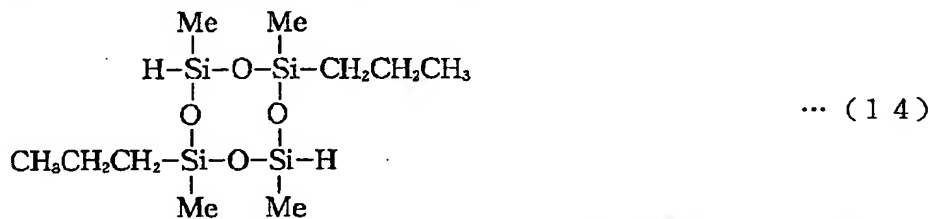


【0060】【実施例4】実施例3と同様の装置に実施例1で得られ、前記式(10)で示される両末端にビニル基を有する化合物100.0g(粘度:9500cs;25℃)とメタキシレンヘキサフロライド50.0gとを仕込み、攪拌しながら90℃に加熱して、塩化白金酸のイソプロピルアルコール2%溶液0.1gを添加※40

※した。その後、滴下ロートにて下記式(14)で示されるシクロテトラシロキサン4.25gを滴下し、反応を行った。

【0061】

【化24】



【0062】滴下後、熟成させながらガスクロマトグラフでシクロテトラシロキサンの消失を確認した後、室温まで冷却し、活性炭1.5gを投入して2時間攪拌した。これに実施例1と同様の後処理を行ったところ、透

明な液状化合物99.2gが得られた。

【0063】得られた化合物は、粘度87500cs(25℃)であった。この化合物をIR測定した結果を

図4に示す。図4より、以下に示す吸収が認められた。

23

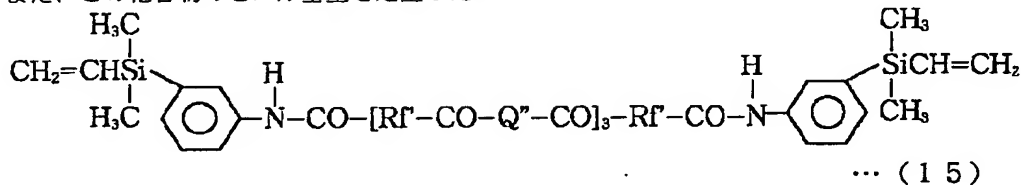
24

【0064】

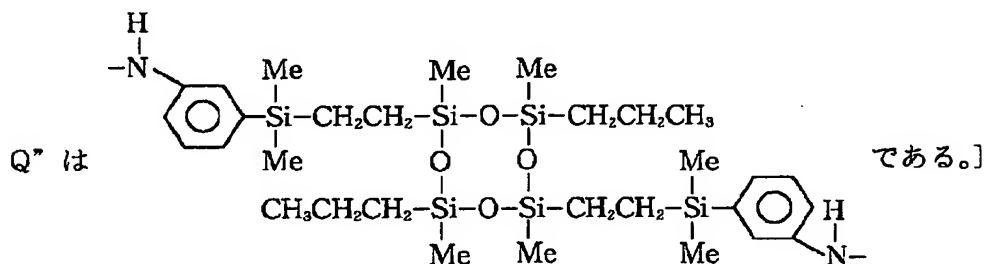
【化25】

1100~1320 cm<sup>-1</sup>      ν<sub>C-F</sub>1705 cm<sup>-1</sup>      ν<sub>C=O</sub>

【0065】また、この化合物のビニル基量を定量した\*



[但し、式中 Rf' は前記と同様であり、

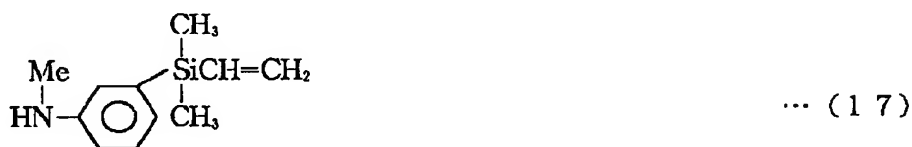
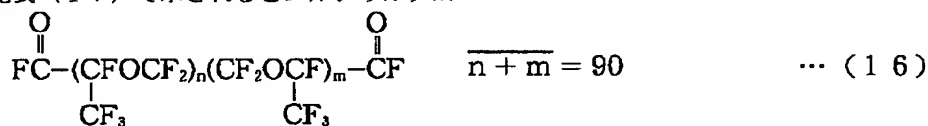


【0067】【実施例5】下記式(16)で示される両末端に酸フロライド基を有する化合物81.6gを攪拌棒、温度計、ジムロート、滴下ロートを付した200mlの四つ口セパラフラスコ内に仕込み、攪拌しながら滴下ロートより下記式(17)で示されるビニルシリルア※

※ニリン2.8gとトリエチルアミン1.0gとの混合物を20℃にて滴下した。

【0068】

【化27】



【0069】滴下後に、60℃にて反応を2時間行い、反応混合物を加圧濾過して得られた濾液を120℃/3mmHgで減圧ストリップしたところ、淡黄色透明な液状化合物76.8gが得られた。得られた化合物は、粘度9800cs(25℃)、比重1.873(25℃)、屈折率1.3126(25℃)であった。この化合物をIR測定した結果を図5に示す。図5より、以下に示す吸収が認められた。

【0070】

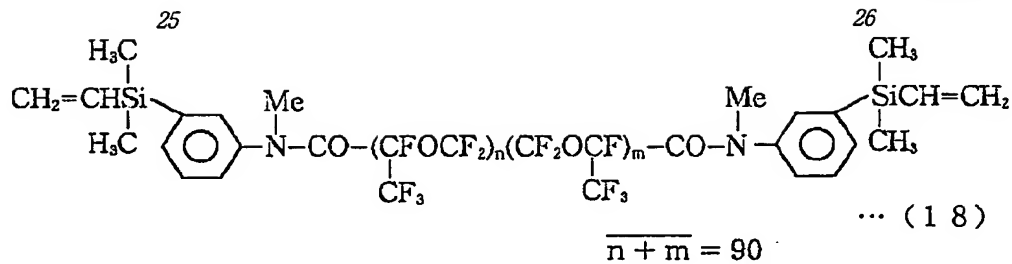
【化28】

1100~1320 cm<sup>-1</sup>      ν<sub>C-F</sub>1700 cm<sup>-1</sup>      ν<sub>C=O</sub>

40 【0071】また、この化合物のビニル基量を定量したところ、0.013mol/100gであり、得られた化合物は、下記構造式(18)で示される含フッ素アミド化合物のポリマーであることが確認された。

【0072】

【化29】

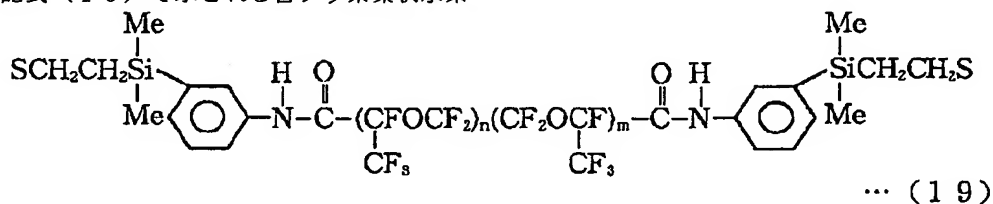


【0073】【応用例1】実施例1で得られ、前記式(10)で示されるポリマー(粘度9500cs、平均分子量5720、ビニル基量0.035mol/100g)100重量部にトリメチルシロキシ基で処理された比表面積200m<sup>2</sup>/gの煙霧質シリカ10重量部を加え、混合、熱処理した後、三本ロールミル上にて混合し、更に、下記式(19)で示される含フッ素環状水素\*

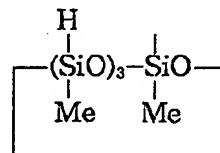
\*シロキサン45. 0重量部、塩化白金酸をCH<sub>2</sub>=CHSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>で変性した触媒のトルエン溶液(白金濃度1.0重量%)0.2重量部を加え、混合した。

【0074】

【化30】



[但し、式中 $\overline{n+m} = 32$ であり、Sは



である。]

【0075】これを減圧下で脱泡し、2mm厚の長方形の枠に置き、再び空気抜きをし、120kg/cm<sup>2</sup>、150℃で10分間プレス硬化した。試験片を硬化した試料から切り取り、JIS K6301に準じて物性を測定したところ、以下に示す結果を得た。

【0076】

硬さ(JIS-A) 46  
伸び(%) 240

耐熱性

引っ張り強さ(kgf/cm<sup>2</sup>) 59

(JIS-A: JIS K6301に規定のA型スプリング式硬さ試験機を使用して測定)

【0077】次に、上記試験片を用いて、耐熱性、耐薬品性、溶剤膨潤性、低温特性及び透湿性を測定した。それらの結果を表1、表2、表3、表4及び表5に示す。

【0078】

【表1】

		初 期	3 日	7 日
200 ℃	硬 さ (JIS-A)	46	51 (+5)	48 (+2)
	伸 び (%)	240	160 (-33)	140 (-42)
	引 張 強 さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	59	44 (-25)	43 (-27)
	加 熱 減 量 (%)	—	1.1	1.2
250 ℃	硬 さ (JIS-A)	46	43 (+3)	42 (-4)
	伸 び (%)	240	140 (-42)	120 (-50)
	引 張 強 さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	59	31 (-47)	27 (-54)
	加 熱 減 量 (%)	—	2.5	4.5

( ) 内は、伸び、引張強さについては、初期値に対する増減のパーセント、硬さについてはポイント数の増減を示す。



【0079】

\* \* 【表2】

耐薬品性（ゴム硬度の変化）

	硬 度	表 面 状 態
初期	46	—
濃塩酸	55 (+9)	変 化 な し
濃硫酸	48 (+2)	劣 化
40%水酸化カリウム水溶液	53 (+7)	変 化 な し

( ) 内はポイント数の増減を示す。

劣化条件：20℃, 3日

【0080】

※ ※ 【表3】

溶剤膨潤性（体積変化率(%)）

溶 剤	組 成 物 I	バイトンGFLT <sup>1)</sup>	FE61 <sup>2)</sup>
ガソリン	+ 10	+ 5	+ 42
メタノール	+ 1	+ 16	+ 1
クロロホルム	+ 9	+ 12	+ 23
アセトン	+ 8	+ 148	+ 177
トルエン	+ 1	+ 10	+ 30
IPA	+ 4	+ 1	+ 1
アセトニトリル	+ 0	+ 46	+ 3
MEK	+ 13	+ 150	+ 194
酢酸エチル	+ 14	+ 150	+ 172
THF	+ 18	+ 149	+ 204
n-ヘキサン	+ 4	+ 2	+ 18
四塩化炭素	+ 8	+ 4	+ 27

1) デュボン社製フッ素ゴム

2) 信越化学工業製フロロシリコンゴム

【0081】

★ ★ 【表4】

低温特性（ゲーマンねじり試験）

	組 成 物 I	バイトンE-60C <sup>1)</sup>	KE951 <sup>2)</sup>
T <sub>2</sub>	-10℃	-6℃	-41℃
T <sub>5</sub>	-36℃	-11℃	-43℃
T <sub>10</sub>	-44℃	-14℃	-44℃
T <sub>100</sub>	-50℃	-20℃	-50℃

1) デュボン社製フッ素ゴム

2) 信越化学工業製シリコンゴム

【0082】

【表5】

## 透湿性 (CUP 法)

サ ン プ ル	透 湿 度
組成物 I	4
KE951 <sup>1)</sup>	100
バイトン GFLT <sup>2)</sup>	4
FE251 <sup>3)</sup>	50

条件 B : 40℃ - 90% RH ; 単位 : g/m<sup>2</sup>・24Hr

1) 信越化学工業製シリコーンゴム

2) デュポン社製フッ素ゴム

3) 信越化学工業製フロロシリコーンゴム

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の含フッ素アミド化合物の IR スペクトルを示すチャートである。

【図 2】 実施例 2 の含フッ素アミド化合物の IR スペクトルを示すチャートである。

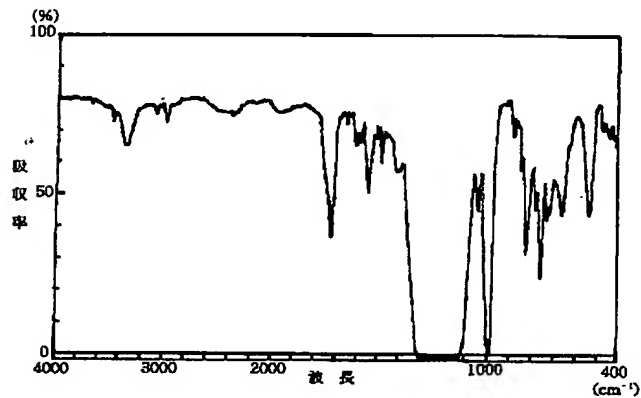
【図 3】 実施例 3 の含フッ素アミド化合物の IR スペク

トルを示すチャートである。

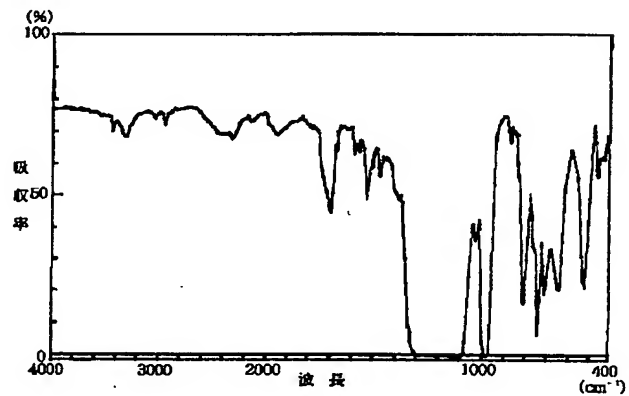
【図 4】 実施例 4 の含フッ素アミド化合物の IR スペクトルを示すチャートである。

【図 5】 実施例 5 の含フッ素アミド化合物の IR スペクトルを示すチャートである。

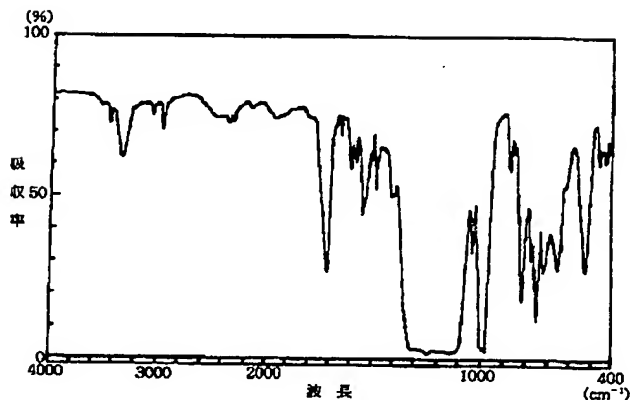
【図 1】



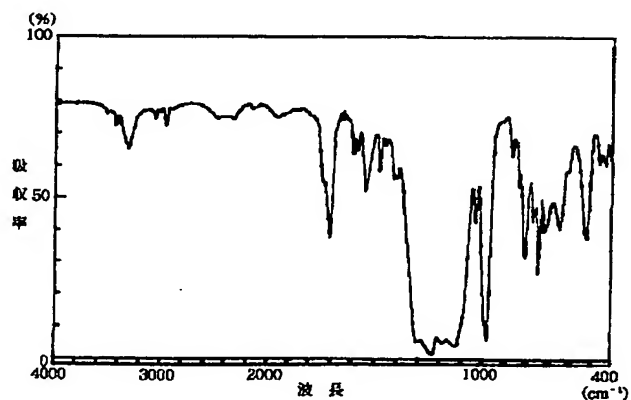
【図 2】



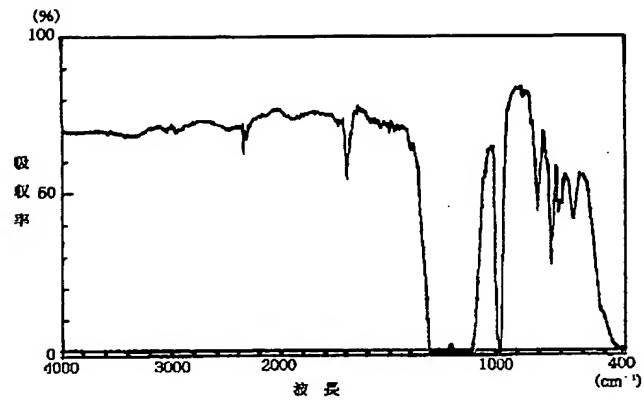
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 8 L 83/07

83/08

識別記号

L R P

L R N

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 松田 高至

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 山本 靖

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内